DELPHION

No acti *ೆ ೫೦ ಕ*ಾಮಿಕಾ&

RESEAREN

PRODUCTE

INSIDE DELPHION

Leg Out Menifica Secus Secus

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced

Derwent Record

 \sim

View: Expand Details Go to: Delphion Integrated View

Tools: Add to Work File: Create new

New and known pyrazino:dithioline ylidene and imine compounds - used as microbicides to protect plants and materials, including crops, plastics,

cooling water, leather, paper, adhesives and lubricants

ਊOriginal Title:

DE19630229A1: Pyrazinderivate

BAYER AG Standard company

Other publications from BAYER AG (FARB)...

DUTZMANN S; KUGLER M; SCHRAGE H; UHR H;

WACHENDORFF-NEUMANN U;

② Accession/

1998-111203 / 200104

Update: 용IPC Code:

C07D 495/04; A01N 43/90; C07D 241/00; C07D

339/00; C07D 495/04; C07D 241/00; C07D 339/00;

C07D 495/04;

P Derwent Classes:

A60; C02; D22; E13; F09; G02; H07; D15; D18;

PManual Codes:

A08-M02(Antiseptic, fungicidal, animal repellents), C06-F03(Other heterocyclic fused ring with 2 rings - sole heteros S and N), C14-A01C(Plant antibacterial [general]), C14-A02B8(Plant antiviral [general]), C14-A06(Plant antifungal [general]), C14-U02(Soil fumigants, seed protectants and sterilants, plant protectants), D04-A02(Sterilisation of water), D07-B(Chemical treatment of

skins, hides, leather), D09-A01C(Disinfection or

sterilisation by antibiotics; other heterocyclics), E06-F03 (Other heterocyclic, fused ring with 2 rings - sole heteros S and N), F05-A02B(Prodn. Of cellulose - pulp aftertreatment, working up waste paper, other processes, bleaching), F05-A06D(Paper, cardboard by adding (in) organic compounds), G02-A03B(Antifouling additives for

paints, varnishes, lacquers), G03-B02(Organic adhesives), G04-B01(Material for heat transfer or for producing temp. Differences other than by combustion; antifreeze), H07-G(Lubricant additives [general])

PDerwent Abstract:

(DE19630229A) Use of pyrazine derivatives of formula (I) is claimed to protect plants and technical materials from attack by microorganisms. R1, R2 = H, halo, alkyl or haloalkyl; A = >C(=NR3) or >C(=CR3R4); R3, R4 = nitro, cyano, SO2R5,

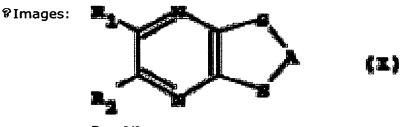
COOR5, COR5 or CONR5R6; R5, R6 = H, alkyl or aryl.

(I) are new, except for 2-(1,3-dithia-4,7-diaza-indan-2-ylidenes)-malononitrile. Use - (I) are used to protect plants such as vines, fruit, vegetables and cereals from especially fungal attack by organisms such as Erysiphe, Cochliobolus, pyrenophora, Phytophthora, Botrytis and Pyricularia. (I) are also useful for the protection of technical materials such as adhesives, size, paper and card, textiles, leather, wood, paints, articles made of synthetics, and lubricants; and for protecting parts of production units, such as cooling water circuits. (I) is active againsts bacteria, fungi, yeasts, algae and slime organisms. Application rate is

0.001-50g/kg as a seed dressing.

Advantage - In addition to possessing good antimicrobial activity, the compounds are almost colourless making them useful for applications were

highly coloured agents are undesirable.



Dwg.0/0

🕏 Family:

PDF Patent Pub. Date Derwent Update Pages Language IPC Code

DE19630229A1 * 1998-01-29 199811 17 German C07D 495/04

Local appls.: DE1996001030229 Filed:1996-07-26 (96DE-1030229)

JP00516921W = 2000-12-19 200104 44 English C07D 495/04

Local appls.: Based on WO09804562 (WO 9804562)

JP1998000508433 Filed:1997-07-14 (98JP-0508433) WO1997EP0003746 Filed:1997-07-14 (97WO-EP03746)

EP0915885A1 = 1999-05-19 199924 German C07D 495/04

Des. States: (R) AT BE CH DE DK FR GB IT LI NL

Local appls.: Based on WO09804562 (WO 9804562)

<u>WO1997EP0003746</u> Filed:1997-07-14 (97WO-EP03746) <u>EP1997000937478</u> Filed:1997-07-14 (97EP-0937478)

AU9740101A = 1998-02-20 199828 English C07D 495/04

Local appls.: Based on WO09804562 (WO 9804562)

<u>AU1997000040101</u> Filed:1997-07-14 (97AU-0040101)

WO9804562A1 = 1998-02-05 199812 48 German C07D 495/04

(N) AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GE GH HU IL IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG

Des. States: MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK TJ TM TR TT UA

(R) AT BE CH DE DK EA ES FI FR GB GH GR IE IT KE LS LU MC MW NL

OA PT SD SE SZ UG ZW

Local appls.: WO1997EP0003746 Filed:1997-07-14 (97WO-EP03746)

Show legal status actions

First Claim: Show all claims

1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in welcher Rケ und Rイ unabh舅gig voneinander f・ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder

Halogenalkyl stehen und A f. steht,

wobei

 R^{1} und R^{4} f· $-NO_{2}$, -CN, $-SO_{2}R\Box$, $-COOR\Box$, $-COR\Box$ und $-CONR\Box R\Box$

stehen, wobei

R□ und R□ f- Wasserstoff, Alkyl oder Aryl steht,

als Mikrobizide zum Schutz von technischen Materialien und Pflanzen.

Priority Number:

Application NumberFiledOriginal TitleDE19960010302291996-07-26

PChemical Indexing Codes:

Show chemical indexing codes

용Markush Compound

Show Markush numbers

Numbers:

PRing Index

Show ring index numbers

Numbers:
PExtended

Show extended polymer index

Polymer Index:

Related Accessions:

Accession Number	Туре	Derwent Update	Derwent Title
C1998-036604	O		
1 item found			

[®]Title Terms:

NEW PYRAZINO YLIDENE IMINE COMPOUND MICROBE PROTECT PLANT

MATERIAL CROP PLASTICS COOLING WATER LEATHER PAPER

ADHESIVE LUBRICATE

Pricing Current charges

Derwent Searches: Boolean | Accession/Number | Advanced

Data copyright Thomson Derwent 2003

THOMSON

Copyright © 1997-2007 The

Subscriptions | Web Seminars | Privacy | Terms & Conditions | Site Map | Cont

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

ATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07D 495/04, A01N 43/90 // (C07D 495/04, 339:00, 241:00)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1

WO 98/04562

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

5. Februar 1998 (05.02.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/03746

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. Juli 1997 (14.07.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 30 229.3

26. Juli 1996 (26.07.96)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UHR, Hermann [DE/DE]; Bodelschwinghstrasse 12, D-47800 Krefeld (DE). KU-GLER, Martin [DE/DE]; Am Kloster 47, D-42799 Leichlingen (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, D-56566 Neuwied (DE). DUTZMANN, Stefan [DE/DE]; Weißenstein 95, D-40764 Langenfeld (DE). SCHRAGE, Heinrich [DE/DE]; Haberlandstrasse 55, D-47829 Krefeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO. NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: PYRAZINE DERIVATIVES AND THEIR USE FOR MATERIAL AND PLANT PROTECTION
- (54) Bezeichnung: PYRAZINDERIVATE UND IHRE VERWENDUNG IM MATERIAL- UND PFLANZENSCHUTZ

$$R^{1} \searrow N \searrow S \qquad (I)$$

(57) Abstract

New and partially known pyrazine derivatives have the formula (I), in which R1, R2 and A have the meanings given in the description. Also disclosed are a process for preparing the same and their use for protecting technical materials from microbial infestation.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue und teilweise bekannte Pyrazinderivate der Formel (I), in welcher R1, R2, und A die in der Beschreibung angegebenen Bedentungen haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung zum Schutz von technischen Materialien vor mikrobiellem Befall.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien '
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadachikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Paso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	1E	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israei	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	LS	Island	MW	Malawi	us	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Techechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
RR	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

10

PYRAZINDERIVATE UND IHRE VERWENDUNG IM MATERIAL- UND PFLANZENSCHUTZ

Die Erfindung betrifft neue und teilweise bekannte Pyrazinderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung im Material- und Pflanzenschutz.

Es ist bereits bekannt geworden, daß 1,3-Dithiolo- und 1,4-Dithiinochinoxaline eine antifungische und eine Antifoulingwirkung besitzen (s. WO 93/13106; US 3 761 475). Diese Verbindungen haben aber eine intensiv gelbe bis orange Farbe, weshalb sie zum Schutz von farblosen, weißen oder hellen technischen Materialien, wie z.B. Dispersionsfarben nicht geeignet sind.

2-(1,3-Dithia-4,7-diaza-indan-2-ylidene)-malononitril ist ebenfalls bekannt. Für diese Verbindung ist eine Wirkung als Antifoulingmittel, als Malariamittel und als Schutz gegen Strahlung beschrieben (s. US-PA 4 168 174; Foye, W.O. et al., J. Pharm. Sci. 64, 211 (1975); Foye, W.O., J. Pharm. Sci. 57, 1611 (1968)).

Uberraschenderweise wurde nun gefunden, daß Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

in welcher

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder 20 Halogenalkyl stehen und

A für
$$= N$$
 $= N$ oder $= R^3$ steht,

wobei

R³ und R⁴ für -NO₂, -CN, -SO₂R⁵, -COOR⁵, -COR⁵ und -CONR⁵R⁶ stehen, wobei

R⁵ und R⁶ für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl steht,

sehr gut als Mikrobizide zum Schutz von technischen Materialien und Pflanzen geeignet sind. Sie sind außerdem farblos oder nur sehr schwach gefärbt, was sie zum Einsatz als Materialschutzmittel besonders geeignet macht.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Pyrazinderivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I),

in welcher

10

15

20

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, verzweigtes oder lineares Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen stehen und

A für
$$=_N$$
 $=_N$ oder $=_R^3$ steht,

wobei

R³ und R⁴ für -NO₂, -CN, -SO₂R⁵, -COOR⁵, -COR⁵ und -CONR⁵R⁶ stehen, wobei

R⁵ und R⁶ für Wasserstoff, verzweigtes oder lineares Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welcher

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, verzweigtes oder lineares Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Fluor und/oder Chloratomen stehen.

R¹ und R² stehen insbesondere für Wasserstoff und Chlor.

10

15

A für
$$= N$$
 oder $= R^3$ steht,

wobei

R³ und gegebenenfalls R⁴ für -NO₂, -CN, -SO₂R⁵, -COOR⁵, -COR⁵ und -CONR⁵R⁶ stehen, bei denen

R⁵ und gegebenenfalls R⁶ für Wasserstoff, verzweigtes oder lineares Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie z.B. Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, t-, s-Butyl oder gegebenenfalls 1 bis 3 fach mit Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Acyl, Acyloxy, CN, NO₂ substituiertes Phenyl steht.

R³ steht insbesondere für CN oder COO-Alkyl.

R⁴ steht insbesondere für CN, SO₂-Alkyl, SO₂-Phenyl, COO-Alkyl oder. CONH-Alkyl.

Alkyl steht in der vorliegenden Anmeldung, soweit als Rest einzeln oder zusammengesetzt genannt, wie z.B. in Halogenalkyl oder Alkoxy, insbesondere für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl. Phenyl ist gegebenenfalls und vorzugsweise substituiert durch Alkyl.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind neu, bis auf den Vertreter, bei dem

20
$$R^1 = R^2 = H$$
,

$$A = \bigcap_{R^4} R^3$$

 $R^3 = R^4 = CN$ (siehe auch US-PA 4 168 174) ist.

Man erhält die bekannten und neuen Pyrazinderivate der allgemeinen Formel (I), in welcher

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und A die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man Pyrazinderivate der allgemeinen Formel (II)

in welcher

5

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, steht,

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und Säurebindemitteln mit 10 Salzen der Formel (III)

$$M^{+}S$$
 A (III), $M^{+}S$

in welcher

A, R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben und M⁺ für ein einoder mehrwertiges Kation, bevorzugt für K⁺, Na⁺ und NH₄⁺ steht, umsetzt

Die Reaktionstemperaturen können bei diesem Verfahren in einem größeren Temperaturbereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen +20°C und +150°C. Die Umsetzungen werden gegebenenfalls in Gegenwart von Säurebindemitteln durchgeführt, hierbei können alle üblichen säurebindenden Mittel verwendet werden. Hierzu gehören vorzugsweise tertiäre Amine wie Triethylamin und Pyridin, Alkalihydroxide wie Natrium-

15

20

25

30

und Kaliumhydroxid und Alkalicarbonate und Hydrogencarbone wie Kalium-carbonat und Natriumhydrogencarbonat.

Als gegebenenfalls verwendete Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Hexan; chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol und Chloroform; Ketone wie Aceton; Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Methyltert.-butylether und Dioxan; Nitrile wie Acetonitril, Amide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid, sowie Dimethylsulfoxid.

Die Pyrazinderivate der Formel (II) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (siehe z.B. J. Adachi et al., J. Org. Chem. 37, 221 (1972); Yudin, I.L. Mendeleev Commun. 196 (1995); GB 1 342 598).

Die Salze der allgemeinen Formel (III) sind ebenfalls bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (siehe z.B. W.O. Foye et al., J. Pharm. Sci, 64, 211 (1975); R. Gompper et al., Chem. Ber. 99, 2885 (1966), US-PA 4 970 228; K.A. Jensen et al., Acta Chem. Scand. 22, 1107 (1968)).

Die Wirkstoffe der Formel (I) weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt werden. Die Wirkstoffe der Formel (I) sind zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen geeignet.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht lebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und

25

30

Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Kühlkreisläufe genannt.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten), sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mirkoorganismen der folgenden Gattungen genannt: Alternaria, wie Alternaria tenuis,

- Aspergillus, wie Aspergillus niger,
 Chaetomium, wie Chaetomium globosum,
 Coniophora, wie Coniophora puteana,
 Lentinus, wie Lentinus tigrinus,
 Penicillium, wie Penicillium glaucum,
- Polyporus, wie Polyporus versicolor,
 Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,
 Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,
 Trichoderma, wie Trichoderma viride,
 Escherichia, wie Escherichia coli,
- Pseudomonas, wie Pseudomonas aeroginosa, Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffe der Formel (I) können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in übliche Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole und Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen bzw. Mittel werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, Alkylnaphthaline, chlorierte

10

15

20

25

30

Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene, oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyleton, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quartz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nicht ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-methylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der Wirkstoffe der Formel (I) bzw. die daraus herstellbaren Mittel, Vorprodukte oder ganz allgemein Formulierungen können erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe

zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z.B. des zusätzlichen Schutzes vor Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsgemäßen Verbindungen.

In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten. Besonders günstige Mischungspartner sind z.B. die folgenden Verbindungen:

Triazole wie:

Amitrole, Azocyclotin, BAS 480F, Bitertanol, Difenoconazole, Fenbuconazole, Fenchlorazole, Fenethanil, Fluquinconazole, Flusilazole, Flutriafol, Imibenconazole, Isozofos, Myclobutanil, Metconazole, Epoxyconazole, Paclobutrazol, Penconazole, Propioconazole, (±)-cis-1-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, Tetraconazole, Triadimefon, Triadimenol, Triapenthenol, Triflumizole, Triticonazole, Uniconazole sowie deren Metallsalze und Säureaddukte.

15 Imidazole wie:

20

Imazalil, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole, 2-(1-tert-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, Thiazolcarboxanilide wie 2',6'-Dibromo-2-methyl-4-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazole-5-carboxanilide, 1-Imidazol-yl-1-(4'-chlorophenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on sowie deren Metallsalze und Säure-addukte.

Methyl (E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, Methyl(E)-2-[2-[6(2-thioamidophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,

Methyl(E)-2-[2-[6-(2-fluorophenoxypyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,

Methyl(E)-2-[2-[6-(2,6-difluorophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,

Methyl(E)-2-[2-[3-(pyrimidin-2-yloxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, Methyl(E)-2-[2-[3-(5-methylpyrimidin-2-yloxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, Methyl(E)-2-[2-[3-(phenyl-sulphonyloxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,

Methyl(E)-2-[2-[3-[4-nitrophenoxy]phenoxy]phenyl]3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-[2-phenoxyphenyl]-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-[2-[3,5-dimethylbenzoyl)pyrrol-1-yl]-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-[2-[3-methoxyphenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate,

- Methyl(E)-2-[2-[2-phenylethen-1-yl)phenyl]-3-methoxyacrylate,
- Methyl(E)-2-(2-[3,5-dichlorophenoxy]pyridin-3-yl)-3-methoxyacrylate,
- Methyl(E)-2-(2-(3-(1,1,2,2-etrafluoroethoxy)phenoxy)phenyl)-3-methoxyacrylate,
- Methyl(E)-2-(2-[3-(α-hydroxybenzyl)phenoxy]phenyl)-3-methoxyacrylate,
- 5 Methyl(E)-2-(2-(4-phenoxypyridin-1-yloxy)phenyl)-3-methoxyacrylate,
 - Methyl(E)-2-[2-(3-n-propyloxyphenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate,
 - Methyl(E)-2-[2-(3-isopropyloxyphenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate,
 - Methyl(E)-2-[2-[3-(2-fluorophenoxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,
 - Methyl(E)-2-[2-(3-ethoxyphenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate,
- 10 Methyl(E)-2-[2-(4-tert.-butylpyridin-2-yloxy)phenyl]-3-methoxyacrylate,
 - Methyl(E)-2-[2-[3-(3-cyanophenoxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,
 - Methyl(E)-2-[2-(3-methylpyridin-2-yloxymethyl)phenyl]-3-methoxyacrylate,
 - Methyl(E)-2-[2-[6(2-emthylphenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,
 - Methyl(E)-2-[2-(5-bromopyridin-2-yloxymethyl)phenyl]-3-methoxyacrylate,
- Methyl(E)-2-[2-(3-(3-iodopyridin-2-yloxy)phenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate,
 Methyl(E)-2-[2-[6-(2-chloropyridin-3-yloxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxy
 - acrylate,
 - (E),(E)-Methyl-2-[2-(5,6-dimethylpyrazin-2-ylmethyloximinomethyl)phenyl]-3-methoxyacrylate,
- 20 (E)-Methyl-2-(2-[6-(6-methylpyridin-2-yloxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylate,
 - (E),(E)-Methyl-2-{2-(3-methoxyphenyl)methyloximinomethyl]phenyl}-3-methoxyacrylate,
 - (E)-Methyl-2-{2-[6-(2-azidophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxy-acrylate,
 - (E),(E)-Methyl-2-{2-[6-phenylpyrimidin-4-yl)-methyloximinomethyl]phenyl}-3-methoxyacrylate,
 - $(E), (E)-Methyl-2-\{2-[(4-chlorophenyl)-methyloximinomethyl]phenyl\}-3-methoxy-acrylate,\\$
- 30 (E)-Methyl-2-{2-[6-(2-n-propylphenoxy)-1,3,5-triazin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxy-acrylate,
 - $(E), (E)-Methyl-2-\{2-[(3-nitrophenyl)methyloximinomethyl]phenyl\}-3-methoxyacry-late.\\$

Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

Fenfuram, Furcarbanil, Cyclafluramid, Furmecyclox, Seedvax, Metsulfovax, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirlan, Mebenil (Mepronil), Benodanil, Flutolanil (Moncut)

5 Naphthalin-Derivate wie:

Terbinafine, Naftifine, Butenafine, 3-Chloro-7-(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in) Sulfenamide wie Dichlorfluanid, Tolylfluanid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol,

Benzimidazole wie Carbendazim, Benomyl, Furathiocarb, Fuberidazole, Thiophonatmethyl, Thiabendazole oder deren Salze;

Morpholinderivate wie Tridemoprh, Fenpropimorph, Falimorph, Dimethomorph, Dodemorph, Aldimorph, Fenpropidin und ihre arylsulfonsauren Salze, wie z.B. p-Toluolsulfonsaure und p-Dodecylphenyl-sulfonsaure;

Dithiocarbamate, Cufraneb, Ferbam, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Metam,

15 Metiram, Thiram Zeneb, Ziram;

Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol;

Benzthiophendioxide, wie Benzothiophen-2-carbonsäurecyclohexylamindioxid, Benzamide wie 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamide,

Borverbindungen wie Borsäure, Borsäureester, Borax;

- Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie Benzylalkoholmono(poly)-hemiformal, Oxazolidine, Hexa-hydro-S-triazine, N-Methylolchloracetamid,
 Paraformadehyd, Nitropyrin, Oxolinsäure, Tecloftalam;
 Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclo-hexyldiazeniumdioxy)tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-kupfer.
- N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, N-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-isothiazolinone, 4,5-Benzisothiazolinone, N-Methylolchloracetamid;

Aldehyde wie Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, ß-Bromzimtaldehyd, Thiocyanate wie Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat, usw,

- quartare Ammoniumverbindungen wie Benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid, Didecyldimethaylammoniumchlorid, Iodderivate wie Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargylformal, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbamat, 2,3,3-Triiod-allylalkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarba-
- mat, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-phenylcarbamat;

Phenolderivate wie Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Phenoxyethanol, Dichlorphen, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze.

Mikrobizide mit aktivierter Halogengruppe wie Chloracetamid, Bronopol, Bronidox, Tectamer wie 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, β-Brom-β-nitrostyrol;

Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze),

Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyrithion, 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridin;

Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat;

Metallsalze wie Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat,

15 Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat.

Oxide wie Tributylzinnoxid, Cu₂O, CuO, ZnO;

Dialkyldithiocarbamate wie Na- und Zn-Salze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethylthiuramdisulfid, Kalium-N-methyl-dithiocarbamat;

Nitrile wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat;

Chinoline wie 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

Mucochlorsäure, 5-Hydroxy-2(5H)-furanon;

4,5-Dichlorodithiazolinon, 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethylendithiazolinon,

4,5-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion, N-(2-p-Chlorbenzoylethyl)-hexaminiumchlorid, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiocarbamat,

2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)acethydroximsäure-chlorid,

Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon,

Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyan-vinyl)sulfon,

Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Wirkstoffe.

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen mit

Azaconazole, Bromuconazole, Cyproconazole, Dichlobutrazol, Diniconazole,

Hexaconazole, Metaconazole, Penconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Methyl-(E)-methoximino[α-(o-tolyloxy)-o-tolyl)]acetate, Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanphen-

oxy)-pyrimidin-4-yl-oxy]phenyl}-3-methoxyacrylat, Methfuroxam, Carboxin, Fenpiclonil, 4-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)-1H-pyrrol-3-carbonitril, Butenafine, Imazalil, N-Methyl-isothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, N-Octylisothiazolin-3-on, Benzisothiazolinone, N-(2-Hydroxypropyl)-amino-methanol, Benzylalkohol-(hemi)-formal, Glutaraldehyd, Omadine, Dimethyldicarbonat, und/oder 3-Iodo-2-propinyl-n-butylcarbamate.

Desweiteren werden auch gut wirksame Mischungen mit den folgenden Wirkstoffen hergestellt:

Fungizide:

Acypetacs, 2-Aminobutane, Ampropylfos, Anilazine, Benalaxyl, Bupirimate, Chinomethionat, Chloroneb, Chlozolinate, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezine, Dichloram, Diethofencarb, Dimethirimol, Diocab, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Ethirimol, Etridiazole, Fenarimol, Fenitropan, Fentin acetate, Fentin Hydroxide, Ferimzone, Fluazinam, Fluromide, Flusulfamide, Flutriafol, Fosetyl, Fthalide, Furalaxyl, Guazatine, Hymexazol, Iprobenfos, Iprodione, Isoprothiolane, Metalaxyl, Methasulfocarb, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadiyl, Perflurazoate, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Procymidone, Propamocarb, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyroquilon, Quintozene, Tar Oils, Tecnazene, Thicyofen, Thiophanate-methyl, Tolclofos-methyl, Triazoxide, Trichlamide, Tricyclazole, Triforine, Vinclozolin.

Insektizide:

25

30

oder

(O-ethyl, S-propyl)phosphoryloxy-pyrazol, Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoate, Ethoate, Ethoprophos, Etrimfos, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophas, Parathion, Parathion-methyl, Phosalone, Phoxim, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulfprofos, Triazophos und Trichlorphon; Carbamate wie Aldicarb, Bendiocarb, α-2-(1-Methylpropyl)-phenylmethylcarbamat, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Isoprocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur und Thiodicarb; Organosiliciumverbindungen, vorzugsweise Dimethyl(phenyl)silyl-methyl-3-phenoxybenzylether wie Dimethyl-(4-ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzylether

Phosphorsäureester wie Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, α-1(4-Chlorphenyl)-4-

(Dimethylphenyl)-silyl-methyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether wie z.B. Dimethyl-(9-ethoxy-phenyl)-silylmethyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether oder [(Phenyl)-3-(3-phenoxyphenyl)-propyl](dimethyl)-silane wie z.B. (4-Ethoxyphenyl)-[3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl-propyl]dimethyl-silan, Silafluofen;

- Pyrethroide wie Allethrin, Alphamethrin, Bioresmethrin, Byfenthrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Decamethrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Alpha-cyano-3-phenyl-2-methylbenzyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluor-methylvinyl)cyclopropan-carboxylat, Fenpropathrin, Fenfluthrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate, Permethrin, Resmethrin und Tralomethrin;
- Nitroimine und Nitromethylene wie 1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)-methyl]-4,5-dihydro-N-nitro-1H-imidazol-2-amin (Imidacloprid), N-[(6-Chlor-3-pyridyl)methyl-]N²-cyano-N¹-methylacetamide (NI-25),
 - Abamectin, AC 303, 630, Acephate, Acrinathrin, Alanycarb, Aldoxycarb, Aldrin, Amitraz, Azamethiphos, Bacillus thuringiensis, Phosmet, Phosphamidon, Phosphine, Prallethrin, Propaphos, Propetamphos, Prothoate, Pyraclofos, Pyre-
- thrins, Pyridaben, Pyridafenthion, Pyriproxyfen, Quinalphos, RH-7988, Rotenone, Sodium fluoride, Sodium hexafluorosilicate, Sulfotep, Sulfuryl fluoride, Tar Oils, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin, O-2-tert.-Butyl-pyrimidin-5-yl-o-isopropyl-phosphorothiate, Thiocyclam, Thio-
- fanox, Thiometon, Tralomethrin, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Verticillium Lacanii, XMC, Xylylcarb, Benfuracarb, Bensultap, Bifenthrin, Bioallethrin, MERbioallethrin (S)-cyclopentenyl isomer, Bromophos, Bromophos-ethyl, Buprofezin, Cadusafos, Calcium Polysulfide, Carbophenothion, Cartap, Chinomethionat, Chlordane, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chloropicrin, Chlor-
- pyrifos, Cyanophos, Beta-Cyfluthrin, Alpha-cypermethrin, Cyophenothrin, Cyromazine, Dazomet, DDT, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Dicrotophos, Diflubenzuron, Dinoseb, Deoxabenzofos, Diaxacarb, Disulfoton, DNOC, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Etofenprox, Fenobucarb, Fenoxycarb, Fensulfothion, Fipronil, Flucycloxuron,
- Flufenprox, Flufenoxuron, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Furathiocarb, Heptachlor, Hexaflumuron, Hydramethylnon, Hydrogen Cyanide, Hydroprene, IPSP, Isazofos, Isofenphos, Isoprothiolane, Isoxathion, Iodfenphos, Kadethrin, Lindane, Malathion, Mecarbam, Mephosfolan, Mercurous, Chloride, Metam, Metarthizium, anisopliae, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion,
- Methiocarb, Methoprene, Methoxychlor, Methylisothiocyanate, Metholcarb, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Neodiprion sertifer NPV, Nicotine,

Omethoate, Oxydemeton-methyl, Pentachlorophenol, Petroleum oils, Phenothrin, Phenthoate, Phorate;

Molluscicides:

Fentinacetate, Metaldehyde, Methiocarb. Niclosamide, Thiodicarb, Trimethacarb.

5 Algicides:

10

15

20

25

30

Coppersulfate, Dichlororphen, Endothal, Fentinacetate, Quinoclamine.

Herbicides:

acetochlor, acifluorfen, aclonifen, acrolein, alachlor, alloxydim, ametryn, amidosulfuron, amitrole, ammonium sulfamate, anilofos, asulam atrazine, aziptrotryne, benazlin, benfluralin, benfuresate, bensulfuron, bensulfide, benztazone, benzofencap, benzthiazuron, bifenox, bilanafos, borax, dichlorprop, dichlorprop-P, diclofop, diethatyl, difenoxuron, difenzoquat, diflufenican, dimefuron, dimepiperate, dimethachlor, dimethametryn, dimethipin, dimethylarsinic acid, dinitramine, dinoseb, dinoseb, dinoseb acetate, dinoseb, bromacil, bromobutide, bromofenoxim, bromoxynil, butachlor, butamifos, fuenachlor, butralin, butylate, carbetamide, CGA 184927, chlormethoxyfen, chloramben, chlorbromuron, chlorbutam, chlorfurenol, chloridazon, chlorimuron, chlornitrofen, chloroacetic acid, achloropicrin, chlorotoluron, chloroxuron, chloroprepham, chlorsulfuron, chlorthal, chlorthiamid, cinmethylin, cinofulsuron, clethodim, clomazone, chlomeprop, clopyralid, cyanamide, cyanazine, dinoseb acetate, dinoterb, diphenamid, dipropetryn, diquat, dithiopyr, diduron, DNOC, PPX-A 788, DPX-E96361, DSMA, eglinazine, endothal, EPTC, esprocarb, ethalfluralin, ethidimuron, ethofumesate, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenuron, flamprop, flamprop-M, flazasulfuron, fluazifop, fluazifop-P, fluchloralin, flumeturon, fluorocgycofen, fluoronitrofen, fluoropanate, flurenol, fluridone, flurochloridone, fluroxypyr, cycloate, cycloxydin, 2,4-D, daimuron, dalapon, dazomet, 2,4-DB, desmedipham, desmetryn, dicamba, dichlorbenil, isoproturon, isoxaben, isoxapyrifop, lactofen, lenacil, linuron, LS830556, MCPA, MCPA-thioethyl, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, mefenacet, mefluidide, metam, metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methazole, methoroptryne, methyldymron, methylisothiocyanate, metobromuron, fomosafen, fosamine, furyloxyfen, glufosinate, glyphosate, haloxyfop, hexazinone, imazamethabenz, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, ioxynil, isopropalin, propyzamide, prosulfocab, pyrazolynate, pyrazolsulfuron, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate, quinclorac,

10

25

quinmerac, quinocloamine, quizalofop, quizalofop-P, S-23121, sethoxydim, sifuron, simazine, simetryn, SMY 1500, sodium chlorate, sulfometuron, tar oils, TCA, metolachlor, metoxuron, metribzin, metsulfuron, molinate, monalide, monolinuron, MSMA, naproanilide, napropamide, naptalam, neburon, nicosulfuron, nipyraclofen, norflurazon, orbencarb, oaryzalin, oxadiazon, oxyfluorfen, paraquat, pebulate, pendimethalin, pentachlorophenol, pentaochlor, petroleum oils, phenmedipham, picloram, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiamine, proglinazine, propmeton, prometryn, propachlor, tebutam, tebuthiuron, terbacil, terbumeton, terbuthylazine, terbutryn, thiazafluoron, thifensulfuron, thiobencarb, thiocarbazil, tioclorim, tralkoxydim, tri-allate, triasulfuron, tribenzuron, triclopyr, tridiphane, trietazine, trifluralin, IBI-C4874 vernolate, propanil, propaquizafob, propazine, propham.

Die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in diesen Wirkstoffkombinationen können in relativ großen Bereichen variiert werden.

Vorzugsweise erhalten die Wirkstoffkombinationen den Wirkstoff zu 0,1 bis 99,9 %, insbesondere zu 1 bis 75 %, besonders bevorzugt 5 bis 50 %, wobei der Rest zu 100 % durch einen oder mehrere der obengenannten Mischungspartner ausgefüllt wird.

Die zum Schutz der technischen Materialien verwendeten mikrobiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den Wirkstoff bzw. die Wirkstoffkombination in einer Konzentration von 0,01und 95 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 60 Gew.-%

Die Anwendungskonzentrationen der zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen richtet sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das zu schützende Material.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel ermöglichen in vorteilhafter Weise, die bisher verfügbaren mikrobiziden Mittel durch effektivere zu ersetzen. Sie zeigen eine gute Stabilität und haben in vorteilhafter Weise ein breites Wirkungsspektrum.

Die Wirkstoffe sind auch für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel, insbesondere als Fungizide geeignet.

Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Bakterizide mittel werden im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae eingesetzt.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae; Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans; Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;

Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;
Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;
Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder Pseudoperonospora cubensis;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola,

- Bremia-Arten, wie beispielsweise Bremia lactucae;
 Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P.brassicae;
 Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;
 Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;
 Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;
- Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;
 Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
 Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
- Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;
 Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;
 Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise Sclerotinia sclerotiorum;
 Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

30

Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae, Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea; 5

Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;

Pseudocerocosporella-Arten, wie beispielsweise Pseudocercosporella herpotri-10 choides.

Die gute Pfanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Dabei werden die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur 15 Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen Erysiphe-, Cochliobolus-, und Pyrenophora-Arten oder von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Phytophtora- und Botrytis-Arten, oder auch von Reiskrankheiten, wie beispielsweise Pyricularia-Arten, eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen ferner eine sehr starke und breite in vitro-20 Wirkung auf.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesent-

10

15

20

25

lichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyleton, Methylisobutylketon oder Cyclohenanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.b. Eisenoxid, Titanoxid,
Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer,
Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Neumatiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

10 Fungizide:

5

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazole-5-carboxanilid; 2,6-Di-chloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyano-phenoxy) pyrimidia 4-classil above) pyrimidia 4-classil above)

phenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino [alpa-(o-tolyloxy)-o-]yl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,

Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat,, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,

Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb. Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, dinocap, Diphenyl-

amin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,

Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil,

Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox,

Guazatine.

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid]kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol,

Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram Metsulfovax, Myclobutanil,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,

Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb,

Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon,

Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Validamycin A, Vinclozolin, Zineb, Ziram

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-diemthyldithiocarbamat, Kasugamycin,
Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin,
Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

- Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoro-methyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben,
- Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat,

Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

- Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos,
 - Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron,
- Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,

Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lama-cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metalcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxiectin,

Naled, NC 184, Nitenpyram,

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

- Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,
- 25 Quinalphos,

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen,

Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, XMC, Xylylcarb, Zetamethrin.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche, in Form ihren handelsüblichen Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie ge-

10

brauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder der Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden: Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 Gew.-%.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

Bei der Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-% erforderlich.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Verdeutlichung der Erfindung. Die Erfindung ist nicht auf die Beispiele beschränkt.

<u>Herstellungsbeispiele</u>

Beispiel 1

8,73 g (40 mmol) Dimercaptomethylenmalonsäurenitril-di-Na-Salz werden in 60 ml Dimethylformamid (DMF) vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von 7,34 g (40 mmol) Trichlorpyrazin in 20 ml DMF versetzt. Man rührt 3 h bei Raumtemperatur nach, engt ein und chromatographiert den Rückstand über Kieselgel (Toluol).

Ausbeute: 6,4 g (63 % der Theorie),

10 Fp = 194°C.

5

Analog zu diesem Beispiel und entsprechend den obigen allgemeinen Angaben werden auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel I hergestellt:

Tabelle 1:

Beisp Nr.	R ¹	\mathbb{R}^2	A	Physikalische Konstanten
1	CI	Н	CN	Fp = 194°C
2	Н	Н	CN	Fp = 200°C
3	Cl	Н	>=N SO ₂ CH ₃	
4	Cl	Н	>=N CN	Fp = 70°C
5	Cl	Н	>=N SO ₂ C ₂ H ₅	
6	Cl	Н	>=N SO2 CH3	
7	Н	Н	SO ₂ CH ₃	
8	CI	Н	SO ₂ CH ₃	

Beisp Nr.	R ¹	R ²	A	Physikalische Konstanten
9	CI	Cl	CN	
10	Н	Н	COOCH3	
11	Н	Н	COOCH ³	
12	Cl	Н	CN CONHCH3	
13	Cl	Н		
14	Н	Н	CN	
15	H/Cl=1:1	Н	CN	Fp = 209°C

Anwendungsbeispiel

Zum Nachweis der Wirksamkeit gegen Pilze werden die minimalen Hemm-Konzentrationen (MHK) von erfindungsgemäßen Mitteln bestimmt:

Beispiel A

Ein Agar, der unter Verwendung von Malzextrakt hergestellt wird, wird mit erfindungsgemäßen Wirkstoffen in Konzentrationen von 0,1 mg/l bis 5000 mg/l versetzt. Nach Erstarren des Agars erfolgt Kontamination mit Reinkulturen der in der Tabelle 1 aufgeführten Testorganismen. Nach 2-wöchiger Lagerung bei 28°C und 60 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit wird die MHK bestimmt. MHK ist die niedrigste Konzentration an Wirkstoff, bei der keinerlei Bewuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt, sie ist in der nachstehenden Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 2

15

Verbindung	MHK/ppm Penicillin brevicule	MHK/ppm Ghaetomiu m Globosum	MHK/ppm Aspergillus Niger
1	< 200	< 200	< 200
2	< 200	< 200	< 200
S CN	> 600	> 600	> 600
Vergleichsverbindung aus Foye W.E. et al. J. Pharm.Sci. <u>64</u> , 211 (1975)			·

Zur Prüfung von Dispersionsfarbenanstrichen auf Schimmelfestigkeit wird wie folgt verfahren:

Das zu prüfende Anstrichmittel wird beidseitig auf eine geeignete Unterlage gestrichen.

Um praxisnahe Ergebnisse zu erhalten, wird ein Teil der Prüflinge vor dem Test auf Schimmelfestigkeit mit fließendem Wasser (24 h; 20°C) ausgelaugt; ein anderer Teil wird mit einem warmen Frischluftstrom behandelt (7 Tage; 40°C).

20

25

Beispiel B

Die so vorbereiteten Prüflinge werden auf einen Agar-Nährboden gelegt. Prüflinge und Nährboden werden mit Pilzsporen kontaminiert. Nach 2- bis 3-wöchiger Lagerung bei 29 ± 1°C und 80 bis 90 % rel. Luftfeuchte wird abgemustert. Der Anstrich ist dauerhaft schimmelfest, wenn der Prüfling pilzfrei bleibt oder höchstens einen geringen Randbefall erkennen läßt.

Zur Kontamination werden Pilzsporen folgender Schimmelpilze verwendet, die als Anstrichzerstörer bekannt sind oder häufig auf Anstrichen angetroffen werden:

- 1. Alternaria tenuis
- 10 2. Aspergillus flavus
 - 3. Aspergillus niger
 - 4. Aspergillus ustus
 - 5. Cindosporium horbarum
 - 6. Paecilomyces variotii
- 15 7 Penicillium citrinum
 - 8. Aureobasidium pullulans
 - 9. Stachybotrys atra Corda.

Schimmelfest sind Anstriche gemäß Rezeptur A (auch nach Auslaugung und Windkanalexposition) wenn sie beispielsweise 0,6 % (bezogen auf Feststoff) der Verbindung 15 enthalten.

Rezeptur A:

Außendispersionsfarbe auf Basis von Acroal 290 D (Styrolacrylat)

Handelsname	GewTeile	chemische Bezeichnung
Bayer Titan RKB2	40	Titandioxid
Talkum V58 neu	10	Magnesiumsilikat wasserhaltig
Durcai 5	45	Calcit CaCO ₃
Walsroder MC 3000 S 2%ig	30	Methylcellulose

Handelsname	GewTeile	chemische Bezeichnung
H ₂ O	6,5	dest. Wasser
Calgon N 10%ig	3	Polyphosphat
Pigmentverteiler A 10%ig	1	Polyacrylsäuresalz
Agitan 281, 1:1 in Texanol	1	
Testbenzin	5	verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffe
Butylglykolacetat	1,5	Butylglykolacetat
Acronal 290 D (Bindem.)	71	Polyacrylsäureester
Gesamt	219,0	

Feststoffgehalt: 135,5 = 61,6 %.

Beispiel C

Leptosphaeria nodorum-Test (Weizen) / protektiv

Lösungsmittel:

10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon

Emulgator:

0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge.

Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von Leptosphaeria nodorum besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 15°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der unbehandelten Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Die Beispielverbindung Nr. 2 (Tabelle 1) zeigt bei einer Aufwandmenge von 250g/ha einen Wirkungsgrad von 83 %.

Tabelle C

Leptosphaeria nodorum-Test (Weizen) / protektiv

5	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	Erfindungsgemäß: CN CN S CN CN	250	83

Beispiel D

Erysiphe-Test (Gerste) / protektiv

Lösungsmittel:

10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon

Emulgator:

0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge.

Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit Sporen von Erysiphe graminis f.sp.hordei bestäubt.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Mehltaupusteln zu begünstigen.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der unbehandelten Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Die Beispielverbindung Nr. 2 (Tabelle 1) zeigt bei einer Aufwandmenge von 250g/ha einen Wirkungsgrad von 84 %.

5

Tabelle D

Erysiphe-Test (Gerste) / protektiv

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
Erfindungsgemäß:	250	84

Beispiel E

Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

Lösungsmittel:

3 Gewichtsteile

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigen Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Bohnenpflanzen (Phaseolus vulgaris), die stark von allen Stadien der gemeinen Spinnmilbe Tetranychus urticae befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wruden.

Bei diesem Test zeigten z.B. die Verbindungen 15 der Herstellungsbeispiele eine überlegene Wirksamkeit.

<u>Tabelle E</u> (pflanzenschädigende Milben)

5 Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Wirkungsgrad in % nach 13 d
Erfindungsgemäß: CN N S N H, CI	0,1	95

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

in welcher

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl stehen und

A für
$$= N$$
 oder $= R^3$ steht,

wobei

10

15

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für -NO₂, -CN, -SO₂R⁵, -COOR⁵, -COR⁵ und -CONR⁵R⁶ stehen, wobei

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl steht,

als Mikrobizide zum Schutz von technischen Materialien und Pflanzen.

2. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

in welcher

10

15

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl stehen und

A für
$$=_N$$
 $=_N$ oder $=_R^3$ steht,

wobei

5 R³ und R⁴ unabhängig voneinander für -NO₂, -CN, -SO₂R⁵, -COOR⁵, -COR⁵ und -CONR⁵R⁶ stehen, wobei

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl steht,

ausgenommen die Verbindung 2 (1,3-Dithia-4,7-diazoa-indan-2-ylidene)-malononitril.

- Verbindungen der allgemeinen Formel (I), gemäß Anspruch 2, in welcher
 - R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, jeweils verzweigtes oder lineares Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen stehen und

A für
$$= N$$
 $= N$ oder $= R^3$ steht,

wobei

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für -NO₂, -CN, -SO₂R⁵, -COOR⁵, -COR⁵ und -CONR⁵R⁶ stehen, wobei

- R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, verzweigtes oder lineares Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituiertes Aryl stehen.
- 4. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 2, in welcher
- R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, jeweils verzweigtes oder lineares Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Fluor und/oder Chloratomen stehen und

A für
$$= N$$
 oder $= R^3$ steht,

10 wobei

15

25

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für -NO₂, -CN, -SO₂R⁵, -COOR⁵, -COR⁵ und -CONR⁵R⁶ stehen, bei denen

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, verzweigtes oder lineares Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls 1 bis 3fach mit Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Acyl, Acyloxy, CN, NO₂ substituiertes Phenyl steht.

- 5. Mikrobizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch !
- Verfahren zur Bekämpfung von Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 auf Mikroorganismen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
 - 7. Verfahren zur Herstellung von mikrobiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I) nach den Ansprüchen 1 bis 4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formeln (I) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Pyrazinderivate der allgemeinen Formel (II)

5 in welcher

10

R¹ und R² die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und Säurebindemitteln mit Salzen der Formel (III)

in welcher

A, R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben und M⁺ für ein ein- oder mehrwertiges Kation, steht, umsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interns il Application No PCT/EP 97/03746

		101/21 3/	700110
A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C07D495/04 A01N43/90 //(C07D	495/04,339:00,241:00)	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification CO7D A01N	an symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are included in the fields sea	urched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to claim No.
Υ	US 4 052 394 A (MIXAN CRAIG E ET October 1977 see the whole document	AL) 4	1-7
Υ	US 5 200 409 A (ROMER DUANE R E April 1993 see the whole document	T AL) 6	1-7
Y	US 4 168 174 A (MIXAN CRAIG E) 18 September 1979 cited in the application see the whole document	8	1-7
		-/	
X Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in	I annex.
"A" docume conside "E" earlier de filing de "L" docume which is citation "O" docume other m"P" docume later th	nt which may throw doubts on priority claim(s) or s cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified) int referring to an oral disclosure, use, exhibition or reans int published prior to the international filing date but an the priority date claimed	"T" later document published after the inter- or priority date and not in conflict with to oited to understand the principle or the invention "X" document of particular relevance; the cl- cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the doc- "Y" document of particular relevance; the cl- cannot be considered to involve an inv- document is combined with one or mo- ments, such combination being obvious in the art. "&" document member of the same patent for	he application but ory underlying the aimed invention be considered to sument is taken alone aimed invention entive step when the re other such docu- s to a person skilled
	3 November 1997	Date of mailing of the international sear 2	1. 11. 97
Name and m	ailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Henry, J	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna d Application No PCT/EP 97/03746

C.(Continue	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	97/03/46		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.	
A	WILLAM O.FOYE ET AL: "Antiradiation compounds X.Derivatives of 3,3-dimercatoacrylonitrile" JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES., vol. 57, no. 9, September 1968, WASHINGTON US, pages 1611-1613, XP002046693 cited in the application see the whole document		1,8	
	•			
	•			
		·		
,				
		٠.		
	·			
•				

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: al Application No PCT/EP 97/03746

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4052394 A	04-10-77	NONE	
US 5200409 A	06-04-93	CA 2101845 A DE 573635 T EP 0573635 A EP 0784083 A WO 9313106 A	01-07-93 31-03-94 15-12-93 16-07-97 08-07-93
US 4168174 A	18-09-79	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna Jos Aktenzoichen
PCT/EP 97/03746

A. KLASS	HEIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	C07D495/04 A01N43/90 //(C07	D495/04,339:00,241:00)	
Nach der is	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kl	assifikation und der IPK	
,	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchic IPK 6	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym CO7D A01N	bole)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
I I P K U	CO/D AOIN		
Recherchie	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s	soweit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
W≛hrend di	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
İ			
			····
	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angel	be der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
γ	US 4 052 394 A (MIXAN CRAIG E ET	Γ ΔΙ \	1-7
	4.0ktober 1977	ne,	1-7
	siehe das ganze Dokument		
γ	115 5 200 400 A (DOMED DUANE D. F		
	US 5 200 409 A (ROMER DUANE R E 6.April 1993	I AL)	1-7
	siehe das ganze Dokument		
			 - -
Υ .	US 4 168 174 A (MIXAN CRAIG E)		1-7
	18.September 1979 in der Anmeldung erwähnt	•	
	siehe das ganze Dokument	,	
		-/	
ļ		1	
X Weite	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen	T Spätere Veröffentlichung, die nach dem	nternationalen Anmeldedatum
aber ni	itlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips (zum Verständnis des der
"E" Alteres (Anmek	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist	
ennem	tlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsenspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die des Veröffentlichungsdatum einer	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeut kann allein aufgrund dieser Veröffentlich erfordere ster Tätisfeit bereibend between	nung nicht als neu oder auf
andere soll ode	n im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	erfinderischer Tätigkeit beruhend betrec "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeut	ung: die beanspruchte Erfindung
ausgefi "O" Veröffen	Ohrt) Hichung, die sich auf eine mündliche Offenberung	werden, wenn die Veröffentlichung mit a	iner oder mehreren anderen
eine iše	nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht tichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	Veröffentlichungen dieser Kategorie in \ diese Verbindung für einen Fachmann r	/erbindung gebracht wird und Jaheliegend ist
Gem be	anspruchten Phoratedatum veröffentlicht worden ist	*&" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben I	Patentfamilie ist
DETURN des A	bechlusses der internationalen Recherohe	Absendedatum des internationalen Reo	
13	3.November 1997	2 1	. 11. 97
		ļ	- 51
ivame und PC	estanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL - 2280 HV Rijewijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,		Ī
	Fax: (+31-70) 340-3016	Henry, J	•

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internet os Aktonzoichon
PCT/EP 97/03746

C.(Fortsetzi	ing) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	97/03/40	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.		
A	WILLAM O.FOYE ET AL: "Antiradiation compounds X.Derivatives of 3,3-dimercatoacrylonitrile" JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES., Bd. 57, Nr. 9, September 1968, WASHINGTON US, Seiten 1611-1613, XP002046693 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1,8	
-			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffenttichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

PCT/EP 97/03746

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4052394 A	04-10-77	KEINE	
US 5200409 A	06-04-93	CA 2101845 A DE 573635 T EP 0573635 A EP 0784083 A WO 9313106 A	01-07-93 31-03-94 15-12-93 16-07-97 08-07-93
US 4168174 A	18-09-79	KEINE	

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)